

АДСОРБЦИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ И СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ. II.

II. СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ И МЕТОДЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

А. А. БАРАН¹ и Б. Э. ПЛАТОНОВ²

(Поступило в редакцию 17 апреля 1981 г.)

Рассмотрены коллоиднохимические методы изучения структуры адсорбционных слоев высокомолекулярных соединений. Приведены результаты определения параметров адсорбционных слоев неионогенных водорастворимых полимеров (полиэтиленоксида, поливиниловых спиртов и метилцеллюлозы) на поверхности дисперсных частиц с помощью комплекса электроповерхностных измерений.

Стабилизирующее или флокулирующее действие полимеров на дисперсные системы зависит не только от количества адсорбированного высокомолекулярного соединения (ВМС), но и от структуры формирующегося на частицах адсорбционного слоя. Для описания последней необходимо знать, по крайней мере, три параметра [1]: (а) общую величину адсорбции Γ ; (б) число или долю элементарных звеньев полимерной цепи, непосредственно контактирующих с поверхностью (ν) и (в) характер распределения плотности звеньев по нормали к поверхности или, в качестве приближения, толщину адсорбционного слоя (Δ). Определение первого из этих параметров обычно не вызывает затруднений, для нахождения двух других требуется применение специальных методов.

1. Простейший и широко используемый способ оценки структуры адсорбционного полимерного слоя заключается в расчете количества адсорбата, которое может разместиться теоретически в насыщенном монослое макромолекул на единице площади, т. е. при условии полного распрямления полимерной цепи. Можно предположить, что элементарные звенья гидрофильных полимеров адсорбируются со своей прочно связанной гидратационной сферой, составляющей, например, для поливинилового спирта (ПВС) и полиэтиленоксида (ПЭО) две молекулы воды/звено [2, 3]. Тогда посадочным площадкам гидратированных звеньев ПВС и ПЭО, составляющим 30 и 28 Å² [4, 5], при максимально плотной упаковке звеньев на поверхности отвечает $\Gamma_{cs}=0,24$ и 0,26 мг/м², а с учетом неполного (около 70%-го [1, 4—6]) покрытия поверхности в первом слое и того меньше — 0,17 мг/м². Это в несколько раз меньше измеренных Γ указанных полимеров на частицах иодида серебра, сульфида сурьмы,

¹ Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев, СССР

² Киевский педагогический институт, СССР

оксидов, полистирольных латексов (подробнее см. первое сообщение [7]). Таким образом, модель адсорбции водорастворимых полимеров в виде плоского монослоя должна быть отброшена. Этот результат позволил также обосновать вывод о том, что слабая зависимость Γ_{cs} от молекулярной массы полимера не всегда может рассматриваться как однозначное свидетельство плоского расположения полимерных цепей в адсорбционном слое [8], как это обычно предполагали на основе анализа уравнения Перкеля-Ульмана [8, 9, 10].

II. Для измерения толщины адсорбционных слоев полимеров на твердой поверхности могут быть использованы разнообразные физикохимические методы: эллипсометрия (пригодная для определения Δ на гладких поверхностях), ультрацентрифугирование, диффузия, спектроскопия интенсивности флукутаций, вискозиметрия, седиментация и измерение обемов осадков [9]. Толщины слоев поливинилового спирта на поверхности капель масла в воде были измерены методом интерференции света [11—12]. Подробный анализ достоинств и недостатков перечисленных методов не входит в задачу данной статьи, поэтому читатель отсылается к соответствующим публикациям [6, 9, 10, 13].

Для иллюстрации рассмотрим лишь несколько характерных примеров. Авторы [6, 14] определяли эффективную толщину адсорбционного слоя ПВС на частицах AgI путем измерения вязкости золя капиллярным методом. Суть метода заключается в том, что адсорбционный слой полимера считается гидродинамически непроницаемым, поэтому адсорбция ВМС для этой модели должна привести к увеличению объемной доли дисперсной фазы и вязкости дисперсии, т. е. $\varphi^* = f\varphi$, где φ — объемная доля частиц в отсутствие и φ^* — то же в присутствии полимерной оболочки. Фактор увеличения объемной доли f находится по уравнению Эйнштейна, принимающего для частиц с адсорбированным ВМС вид [6, 14]: $\eta_{отн}^*/\varphi = K_E f + K^2 (K_E f)^2 \varphi$ где: $\eta_{отн}^*$ — относительное изменение вязкости золя по сравнению с вязкостью среды, K_E — коэффициент Эйнштейна, K' — коэффициент, учитывающий взаимодействие между частицами. Отсюда для сферических частиц толщина адсорбционного слоя находится как $\Delta = R(f^{1/3} - 1)$, здесь R — радиус непокрытых частиц. Результаты измерения «вискозиметрической» толщины ПВС на AgI показаны на рис. 1. Небольшая толщина слоя при малых Γ указывает на высокую долю звеньев, контактирующих с поверхностью в этом случае. Следует также отметить согласие хода кривой зависимости с таковой, полученной другими методами.

Авторы [13] сравнивали объемы макромолекул фракционированных образцов ПВС в растворе, найденные вискозиметрически, с Δ этих полимеров на поверхности полистирольного латекса, определенным методом седиментации в ультрацентрифуге. Найдено соответствие между обемами полимерного клубка в растворе и в поверхностном слое, в связи с чем высказаны соображения о возможности адсорбции недеформированных статистически свернутых клубков. Этими же авторами [15] было найдено хорошее соответствие толщин ПВС на этих же частицах, определенных различными методами — по обьему осадка, центрифугированием, диффузией, но они оказались меньшими, чем Δ , вычисленная из электрофоретических измерений.

III. Несколько подробнее рассмотрим определение параметров адсорбционных слоев полимеров по результатам электроповерхностных измерений, широко применявшихся в наших работах. Возможность получения такой ин-

формации обусловлена фактом влияния адсорбции ВМС на параметры двойного слоя: заряд поверхности σ_0 , электрокинетический потенциал и поверхностную проводимость χ^s . Измерение этих параметров дает информацию о доле звеньев, адсорбированных поверхностью ν , степени покрытия последней полимером θ и о толщине адсорбционного слоя.

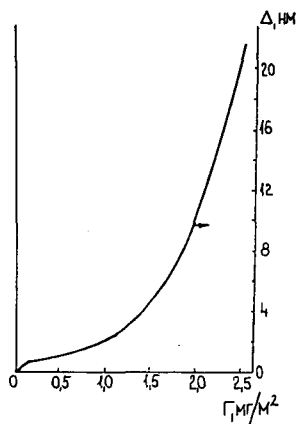


Рис. 1. Зависимость «вискозиметрической» толщины слоя поливинилового спирта (1% ацетатных групп) с М. М. $1,01 \cdot 10^5$ от величины адсорбции на частицах золя йодида серебра; по [6, 14]

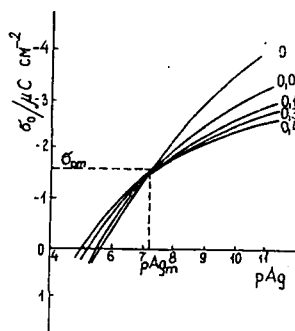


Рис. 2. Поверхностный заряд дисперсии йодида серебра в растворе 10^{-1} моль нитрата калия в присутствии адсорбированного поливинилового спирта с М. М. $1,06 \cdot 10^5$. Цифры около кривых показывают величину адсорбции в мг/м^2 ; по [1]

Определение перечисленных параметров базируется на представлении о том, что имеется определенная аналогия между структурой ДС и полимерной оболочкой на поверхности. Подобно двойному электрическому слою, который условно делят на плотный (штерновский) слой, где имеет место специфическое взаимодействие ионов с поверхностью, и диффузный слой с экспоненциальным снижением концентрации противоионов по мере удаления от стенки, так и адсорбционный полимерный слой в большинстве случаев может быть разделен на первый (плотный) слой непосредственно контактирующих с поверхностью звеньев рыхлый слой обращенных в сторону раствора хвостов и петель с постепенным уменьшением плотности звеньев расстоянием [16—19]. Распределение плотности звеньев в различных частях адсорбционного слоя зависит от многих факторов — количества поглощенного вещества, энергии адсорбции звена, качества растворителя и др. Слой Штерна и плотный слой адсорбированных звеньев имеют близкую толщину порядка $4\text{—}5 \text{ \AA}$. Поэтому исследование слоя Штерна, что возможно в концентрированных растворах электролитов, когда ДС сильно сжат, дает сведения о параметрах первого (плотного) слоя адсорбированных макромолекул. Измерение характеристик диффузного ионного слоя (разбавленные растворы электролитов) позволяет судить о локализации

находящихся за плотным слоем хвостов и петель, толщине адсорбционного слоя и др. [1].

Адсорбция полимера и плотность поверхностного заряда. Большинство опытных данных по влиянию адсорбции неионных полимеров на σ_0 получено на гидрофобных дисперсиях иодида серебра и сульфидов металлов [4, 5, 20—22] и, частично, на оксидах [1, 23, 24]. Методом потенциометрического титрования Ликлема с сотрудниками показали [1, 25], что адсорбция ПВС приводит к уменьшению наклона кривых σ (рAg) и к смещению точки нулевого заряда (т.н.з.) в область более положительных значений) рис. 2). Первый эффект, эквивалентный уменьшению емкости ДС, обусловлен вытеснением противоионов из слоя Штерна звеньями полимера и уменьшением диэлектрической проницаемости поверхностного слоя из-за замещения молекул воды на звенья полимерной цепи. Смещение т.н.з. может быть обусловлено изменением специфической адсорбции ионов или изменением χ -потенциала при замещении дипольной воды в приповерхностном слое на диполи полярных звеньев. По данным о смещении т.н.з. частиц AgI в результате адсорбции ПВС авторы [1, 25] оценили степень покрытия поверхности адсорбированным полимером θ , которая составила в данном случае 70%. Основа этого метода заключается в том, что в отсутствие специфической адсорбции ионов смещение т.н.з. пропорционально числу адсорбированных дипольных молекул (звеньев) на единицу площади. Перенос этих представлений на случай адсорбции ВМС наталкивается на ряд трудностей, которые проанализированы Ликлем [1, 25].

В работах [21, 22] показано, что адсорбция ПЭО и ПВС на поверхности отрицательно заряженных частиц иодида серебра, содержавших потенциалоопределяющие I-ионы с изотопной меткой I^{131} , не сопровождается десорбцией п. о. ионов. В то же время было обнаружено [21, 22], что с увеличением адсорбции ПЭО σ_0 сульфида сурьмы уменьшается (на $\sim 20\%$) до некоторого предела, после чего она уже не изменяется. Уменьшение заряда поверхности мы определяли здесь по изменению суммарного поглощения меченых противоионов при концентрациях электролитов, обеспечивающих выход изотерм адсорбции противоионов на насыщение. Уменьшение b_0 объяснялось нами появлением «адсорбционного скачка потенциала» ψ_d в слое дипольных звеньев ПЭО, ориентированных к поверхности своим отрицательным полюсом (атомом кислорода). Такая ориентация — следствие возникновения водородных связей кислородом оксиэтиленовой группы с водородом кислых групп на поверхности Sb_2S_3 , как это установлено в системе SiO_2 -ПЭО- H_2O методом ИК-спектроскопии [26]. Поскольку величина межфазного скачка потенциала ψ_0 однозначно определяется активностью п. о. ионов, то в общем виде $\psi_0 = \psi_i + \psi_d$, где ψ_i — ионная и ψ_d — дипольная составляющая межфазного скачка. Таким образом, при отмеченной выше ориентации звеньев ПЭО знаки ψ_i и ψ_d совпадают, т. е. появление ψ_d неизбежно вызовет уменьшение ψ_i , что должно сопровождаться уменьшением σ_0 сульфида сурьмы — это и наблюдается на опыте. Отсутствие десорбции п. и. с поверхности AgI при адсорбции ПЭО и ПВС интерпретировалось в [21, 22] как несовпадение знаков ψ_i и ψ_d в этом случае вследствие ориентации звеньев полимера отрицательным полюсом в сторону жидкой фазы. Было также показано, что адсорбция ПВС не влияет на положение т.н.з. и поверхностный заряд аморфного кремнезема [27], оксидов железа [1] и алюминия [23]. Для двух последних это было объяснено тем [1], что по-

верхностный заряд оксидов в значительной мере локализован в порах гелеобразного слоя, недоступных для полимера.

На основании данных о $\Delta\sigma_0$ поверхности Sb_2S_3 при адсорбции ПЭО мы оценивали число контактов адсорбированной макромолекулы с поверхностью [28]. В основе предлагаемого метода определения ν лежит представление о том, что при умеренных ионных силах раствора основная доля скачка потенциала приходится на плотную часть ДС, толщина которой соизмерима с длиной элементарного звена ПЭО (4—5 Å). Тогда при незначительном изменении емкости ДС в присутствии полимера условие постоянства поверхностного потенциала $\psi_0 = \text{const}$ (при неизменности концентрации п. о. ионов) может быть заменено условием постоянства поверхностного заряда $\sigma_0 = \theta_i + \sigma_d = \text{const}$, где σ_i — ионная составляющая заряда, а σ_d представляет собой суммарный заряд ориентированных по нормали к поверхности концов адсорбированных диполей. Приравнявая измеренный на опыте $\Delta\sigma_0$ величине σ_d , можно рассчитать число концов диполей n , ориентированных в адсорбционном слое полимера по соотношению $\Delta\sigma_0 = \sigma_d = \mathcal{D}n/\ell$, где \mathcal{D} — дипольный момент в дебаях, ℓ — плечо диполя. Полученные результаты (подробнее см. [28]) показывают, что: (1) при данной Γ число контактов ПЭО с поверхностью не зависит от его М. М., (2) с увеличением степени заполнения адсорбционного слоя доля контактирующих с поверхностью звеньев на одну адсорбированную макромолекулу уменьшается и (3) доля звеньев, непосредственно связанных с поверхностью, даже при малых Γ составляет не более 1/3 от общего числа поглощенных звеньев, в хорошем согласии с данными для других систем полимер — твердое тело [9, 10].

Электрокинетический потенциал. Адсорбция неионного полимера может привести к изменению величины, а иногда и знака ζ -потенциала дисперсных частиц [4—6, 8, 20, 22]. Характерная зависимость ζ частиц золей иодида серебра и сульфида сурьмы и других от концентрации прибавленного поливинилового спирта иллюстрируется рис. 3. Подобные зависимости были получены и при

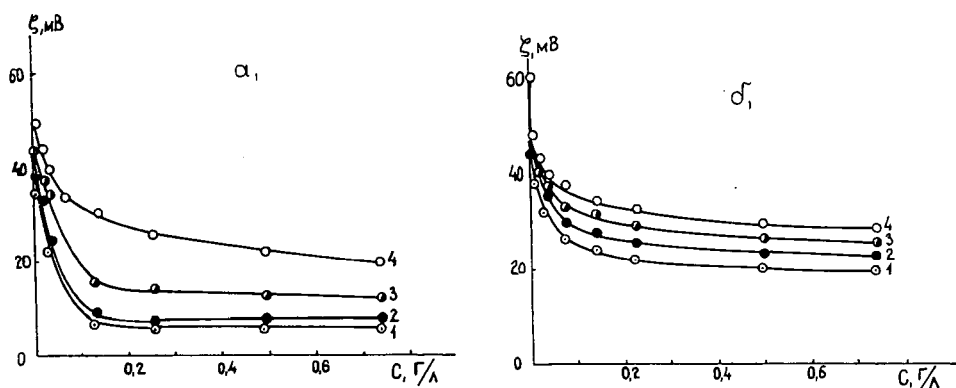


Рис. 3. а) Влияние добавок поливинилового спирта на электрокинетический потенциал частиц золя сульфида сурьмы: 1—ПВС—18 (18% ацетатных групп) с М. М. $6,5 \cdot 10^4$; 2—ПВС—12 с М. М. $5,9 \cdot 10^4$; 3—ПВС—2 с М. М. $4,1 \cdot 10^4$ и 4—ПВС—12 с М. М. $2,2 \cdot 10^4$; по [4,5]

б) Влияние добавок поливинилового спирта на электрокинетический потенциал частиц золя иодида серебра; обозначения те же, что и на рис. а)

добавлении к этим золям других незаряженных полимеров — полиэтиленоксидов, метилцеллюлозы. Как видно, увеличение содержания ВМС в системе сопровождается непрерывным уменьшением ζ , причем основное его падение приходится на область небольших добавок полимера, после чего кривые ζ (C) становятся более пологими с тенденцией выхода на плато. Выполненные на одних и тех же объектах адсорбционные и электрокинетические измерения позволили построить зависимость ζ -потенциала от величины адсорбции полимера (в качестве примера см. рис. 4). Эти кривые характеризуются медленным снижением электрокинетического потенциала при малых Γ (здесь толщина полимерного слоя меньше или соизмерима с толщиной диффузного ионного слоя), затем более быстрым падением с ростом адсорбции полимера, которое снова сменяется постепенным снижением ζ с последующим выходом кривых ζ (Γ) на плато, соответствующем завершению формирования на поверхности адсорбционной оболочки.

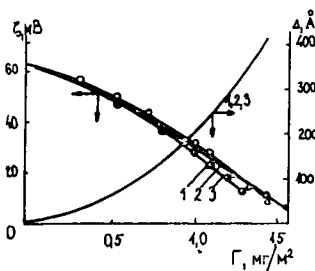


Рис. 4. Зависимость электрокинетического потенциала частиц йодида серебра и толщины полимерной оболочки на них от количества адсорбированного полиэтиленоксида с М. М. $2,3 \cdot 10^5$ (1), $1,3 \cdot 10^6$ (2) и $2,6 \cdot 10^6$ (3) по [5]

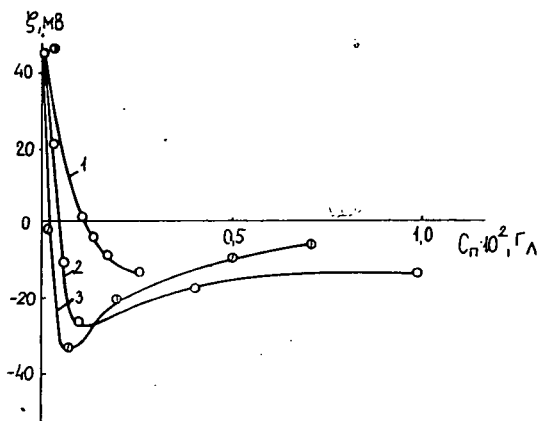


Рис. 5. Влияние добавок полиэтиленоксида с М. М. $6 \cdot 10^3$ (1), $2,3 \cdot 10^5$ (2) и $1,3 \cdot 10^6$ (3) на электрокинетический потенциал частиц золя йодида серебра; по [22]

При исследовании влияния ПЭО и ПВС на электрокинетический потенциал частиц положительного золя AgI было обнаружено необычное на первый взгляд явление [22, 28]: перезарядка частиц этого золя в присутствии неионных полимеров (рис. 5). Этот эффект может быть объяснен на основе развитых нами представлений о возникновении «адсорбционного скачка потенциала» в слое ориентированных на поверхности дипольных звеньев ПЭО и ПВС. Если принять, как и в случае границы раздела ртуть-раствор ПЭО [29], что дипольные звенья ориентированы к гидрофобной поверхности AgI своими положительными (углеводородными) концами, то знак ψ_d совпадет со знаком ионного скачка φ_i для положительного золя. Появление ψ_d при сохранении постоян-

ства ψ_0 вызовет уменьшение ионного скачка по абсолютной величине (при $\psi_i > \psi_d$) или даже изменение его знака (при $\psi_i < \psi_d$), что и фиксируется в уменьшении положительных значений ζ и изменении его знака.

Поскольку, как отмечалось, адсорбированный полимер не изменяет существенно заряд поверхности частиц, то естественно предположить, что наблюдаемое на опыте снижение ζ обусловлено в первую очередь смещением плоскости скольжения вглубь жидкой фазы в результате формирования на поверхности адсорбционных слоев возрастающей толщины. В случае, если даже адсорбция ВМС и приводит к изменению σ_0 , то это, как указывалось, наблюдается при малых степенях покрытия поверхности и при вычислении ζ -потенциала можно учесть этот эффект, как это сделано в системе сульфид сурьмы-раствор ПЭО [30]. Толщина адсорбционного слоя Δ может быть вычислена исходя из зависимостей ζ [Г] на основе двух допущений [4—6, 8, 30]: (1) адсорбированный полимер не изменяет распределения ионов в ДС, так как концентрация звеньев за пределами слоя Штерна низка [10] и (2) полимерная оболочка является гидродинамически непроницаемой. Тогда для каждого измеренного значения ζ можно вычислить координату плоскости скольжения X из равновесного распределения потенциала по известной формуле теории диффузного ДС [31]:

$$th\left(\frac{Ze\zeta}{4kT}\right) = th\left(\frac{Ze\psi_\delta}{4kT}\right) \exp(-\chi x); \quad x = \Delta - \delta$$

где: χ — обратный дебаевский радиус, e — элементарный заряд, Z — валентность противоиона, kT — произведение константы Больцмана на абсолютную температуру, δ — толщина слоя Штерна, x — расстояние плоскости скольжения до границы штерновского слоя, Δ — толщина слоя полимера. В качестве потенциала слоя Штерна ψ_δ принимается обычно величина ζ в отсутствие полимера. Этот метод был использован для расчета Δ при адсорбции ПЭО, ПВС и МЦ на частицах иодида серебра и сульфида сурьмы [4—6, 8, 30, 32], а также латексов [15].

Полученные результаты показывают (рис. 4), что с увеличением адсорбции ВМС толщины адсорбционных слоев возрастают, достигая сотни ангстрем. Существенно, что при данной величине адсорбции Δ мало зависит от молекулярной массы образца, а для ПВС также и от содержания ацетатных групп в молекуле [5, 6, 20, 8]. Это эквивалентно утверждению, что средняя длина адсорбированных петель и хвостов также мало зависит от M . М. Найденные таким путем значения Δ с точностью до 20—40% совпадают с таковыми, определенными другими методами — для ПВС на AgI вискозиметрически [6, 14], для ПЭО на той же поверхности с помощью электронной микроскопии [32], для ПВС на частицах латексов-методами измерения об"ема осадков, ультрацентрифугирования и диффузии [15].

Предложенный метод определения толщины адсорбционного слоя не лишен ограничений и недостатков, которые обусловлены трудностями вычисления ζ — потенциала вследствие поляризации ДС во внешнем поле, необходимости учета влияния кривизны поверхности частиц при $\chi a \lesssim 1$ и трудностями определения истинной величины ψ_δ -потенциала (как указывалось, нами принято упрощающее допущение, что $\psi_\delta \approx \zeta_0$). Одним из нас [30] на примере адсорбции ПЭО на мелких ($a \approx 110$ Å), со значительной кривизной, частицах

Sb_2S_3 детально проанализировано влияние указанных осложняющих факторов на результаты расчета Δ из электрофоретических данных. Было показано, что при значении $\text{Rel}=2$ (критерий $\text{Rel} = \frac{\exp(\psi_{\delta/2} - 1)}{\chi a}$) характеризует вклад поляризации

ДС в электроповерхностные явления, им можно пренебречь при $\text{Rel} \ll 1$ [33]), т.е. когда учет поляризации ДС необходим, толщина слоев ПЭО, найденные по значениям ζ , вычисленным с учетом (по Вирсема ζ_w) и без учета (по Смолуховскому ζ_{sm}) поляризации ДС, отличаются друг от друга не более чем на 10%. Такое небольшое отличие в Δ при существенной разнице в ζ (ζ_w почти в два раза превышает ζ_{sm}) обусловлено тем, что, во-первых, расстояние плоскости скольжения от поверхности входит в показатель экспоненты формулы (1), т.е. Δ мало чувствительно к величине ζ и, во-вторых, тем, что Δ зависит не от абсолютных значений ζ , а от соотношения их гиперболических тангенсов. Более существенна ошибка в Δ , связанная с неучетом кривизны поверхности. В [30] приведена формула, пригодная для расчета Δ сферических частиц по данным электрокинетического потенциала и учитывающая одновременно вклад поляризации ДС. В этой же работе показано, что при вычислениях Δ необходимо учесть увеличение эффективного радиуса частиц за счет адсорбции полимера, т.е. правильнее пользоваться величиной $\chi(a + \Delta)$, а не χa , в то время как параметр Δ сам подлежит определению. Поскольку аналитическое решение такой задачи, даже с применением ЭВМ трудоемко, был предложен графический метод ее решения. [30] В связи с отмеченными трудностями вычисления толщины адсорбционного слоя по данным о ζ -потенциале, Ликлема [1] предложил рассчитывать Δ на частицах AgI по наклону кривой изменения ζ в функции $p\text{Ag(I)}$ в и.э.т. или вблизи нее.

Влияние адсорбции полимеров на электропроводность дисперсий. Если в литературе имеются десятки работ посвященных изучению поверхностной проводимости дисперсных частиц κ^σ (их обзор см. в [33]), то вопрос о влиянии адсорбированных макромолекул на κ^σ только ставится на повестку дня. Между тем, как показано теоретически [34], возможности исследования пространственной структуры адсорбционного слоя ВМС возрастают, если параллельно с ζ измерять и влияние адсорбции полимеров на κ^σ . Одним из нас [35] изучено влияние адсорбции ПЭО и ПВС на электропроводность суспензий сферических частиц сульфида сурьмы и полистирольного латекса, а также палочкообразных частиц минерала палыгорскита. Зависимость относительной электропроводности суспензий \bar{K}/K (\bar{K} — электропроводность суспензии, K — то же для дисперсионной среды) от объемной доли твердой фазы p была линейной с уменьшением наклона кривых по мере увеличения концентрации электролита в системе (пример — рис. 6). Это объясняется уменьшением вклада при этом κ^σ в \bar{K} . Теоретическая зависимость $\bar{K}/K(p)$ для сферических и иглообразных частиц при условии отсутствия агрегации и с учетом поляризации ДС описывается, согласно [33], соотношениями:

$$\bar{K}/K = 1 + 3p \left[-\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{\text{Rel}}{1 + 2\text{Rel}} \right].$$

$$\bar{K}/K = 1 + p \left[-\frac{5}{3} + \frac{2}{3} \text{Rel} \left(1 + \frac{2}{1 + 2\text{Rel}} \right) \right] \quad \text{и} \quad \text{Rel} = \frac{\kappa^\sigma}{K a}$$

Рис. 6. а) Зависимость относительной электропроводности суспензий полистирола от объемной доли дисперсной фазы в растворах $5 \cdot 10^{-4}$ моль нитрата натрия без полимера (1) и в присутствии адсорбированного поливинилового спирта с М. М. $4,8 \cdot 10^4$ в количестве 0,3 (2), 0,6 (3) и 1,0 (4) мг/м²;

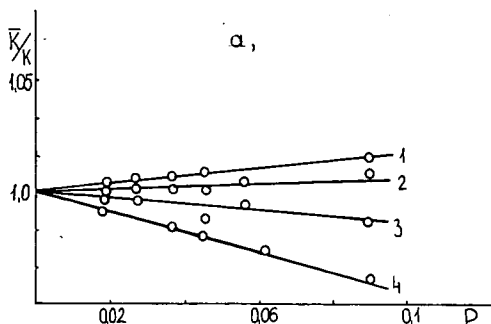
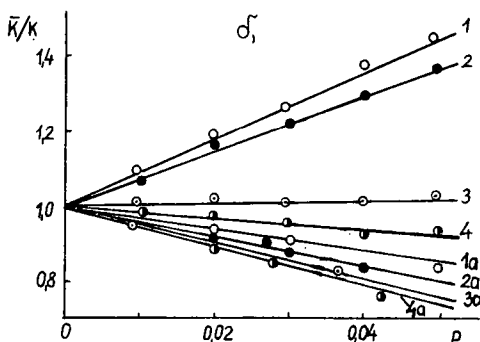


Рис. 6. б) Зависимость относительной электропроводности суспензий палыгорскита от объемной доли частиц в растворах $2 \cdot 10^{-6}$ (1, 1а), 10^{-4} (2, 2а), $5 \cdot 10^{-4}$ (3, 3а), $5 \cdot 10^{-3}$ (4, 4а) нитрата калия и в присутствии адсорбированного поливинилового спирта с М. М. $4,1 \cdot 10^4$ (1а—4а) в количестве 1 мг/м²; по [35]



где: а — радиус сферических частиц или размер длинной полуоси для иглообразных.

При высоких концентрациях электролитов, обеспечивающих пренебрежительно малый вклад κ^0 в электропроводность суспензии, на опыте действительно реализуются предельные теоретические наклоны кривых $\bar{K}/K(\rho)$, составляющих для сфер — $3/2$ и для иглообразных частиц — $5/3$ (см. формулы).

Адсорбция полимера во всех случаях приводит — при неизменной концентрации электролита в системе — к уменьшению наклона кривых $\bar{K}/K(\rho)$ — тем более значительному, чем больше адсорбируется единицей поверхности ВМС (рис. 6). Это — следствие уменьшения сечения для прохождения тока в поверхностном слое (что приводит к уменьшению κ^0) и увеличения эффективной толщины частиц благодаря формированию на поверхности адсорбционного слоя достаточной толщины. Оба этих эффекта приводят к уменьшению критерия Rel , что должно привести к убыванию наклона кривых $\bar{K}/K(\rho)$, что и наблюдается на опыте. Обнаружено также, что адсорбция неионных полимеров приводит к отрицательным наклонам кривых относительной электропроводности, большим по абсолютной величине, чем это соответствует теоретическому значению, т. е. — $3/2$ для сферических и — $5/3$ для изглообразных частиц (рис. 6). Обнаруженный эффект открывает новую возможность для оценки толщины адсорбционного полимерного слоя по данным измерения

\bar{K}/K . Для этого проведем вертикальное сечение кривых $\bar{K}/K(p)$, а от его пересечения с кривой для суспензии с полимером, проведем прямую, параллельную оси абсцисс. Пересечение этой прямой с прямой $\bar{K}/K(p)$ для дисперсии без полимерной добавки дает значение эффективной объемной доли, которое соответствует увеличению p за счет возрастания обема частиц при адсорбции полимера. По разности Δp и соответствующей ей обемов легко вычислить Δ , которая в данном случае (адсорбция ПЭО на палыгорските) оказалась весьма правдоподобной $\sim 150 \text{ \AA}$.

Модель адсорбционного слоя. Располагая данными о толщине адсорбционных слоев при различных Γ и о параметрах макромолекулярных клубков в растворе, найденных вискозиметрически или оптическими методами, можно определить вероятную модель адсорбции незаряженных полимеров на поверхности дисперсных частиц. Такие расчеты, проведенные нами для случая адсорбции ПВС, ПЭО и МЦ на частицах AgI и Sb_2S_3 [4, 6, 20, 32] позволили отбросить для этих систем модель адсорбционного слоя в виде плоско расположенных на поверхности звеньев (см. выше), в виде одинаковых (равновеликих) петель с регулярным чередованием связанных с поверхностью звеньев вдоль цепи макромолекулы, а также в виде недеформированных статистически свернутых клубков. Оказалось, что рассчитанные Δ заметно меньше удвоенного радиуса инерции полимерного клубка в растворе $2\langle S^2 \rangle^{1/2}$ (например, для ПЭО с $M. M. = 2,3 \cdot 10^5$ Δ на сульфиде сурьмы при $\Gamma = 1 \text{ мг/м}^2$ составляет 200 \AA , тогда как $2\langle S^2 \rangle^{1/2} = 500 \text{ \AA}$), причем с ростом $M. M.$ различия между Δ и $2\langle S^2 \rangle^{1/2}$ сильно увеличиваются [20]. Эти факты говорят о заметной деформации макромолекулярных клубков при адсорбции. Однако для различных полимеров эта деформация неодинакова: она зависит от величины адсорбции (с ростом Γ деформация ослабевает) и от жесткости макромолекулярных цепей, обусловленной стабилизирующим действием внутримолекулярных водородных связей. Изученные нами полимеры по Γ_{cs} и степени деформации полимерного клубка при адсорбции на гидрофобных поверхностях можно расположить в ряд: полиэтиленоксид > поливиниловый спирт > метилцеллюлоза.

Полученные опытные данные можно удовлетворительно объяснить моделью адсорбционного слоя Буласа—Хуве—Хесселинка [16—19], согласно которой полимерная оболочка состоит, как уже отмечалось, из более плотного первого слоя и слоя обращенных в жидкость неодинаковых петель и хвостов, распределение которых по размерам описывается экспоненциальной функцией. На границе первого слоя плотность звеньев изменяется скачкообразно, а за пределами этого слоя $\varrho(x)$ по нормали к поверхности описывается как [19]:

$$\varrho(x) = 12 \frac{x}{\bar{l}^2} \exp(-6x^2/\bar{l}^2)$$

здесь: l_s — длина статистического элемента цепи (сегмента), \bar{l} — среднее число сегментов в петле, характеризующее ее длину. Для такой модели можно показать, что при $\Gamma \gtrsim 0,5 \text{ мг/м}^2$ адсорбированного гомополимера l_s и \bar{l} связаны между собой соотношением [6, 14]: $\bar{l} = 2b\sqrt{6}/l_s p_n$ (b — константа, равная 0,7); параметр p_n является функцией доли связанных с поверхностью элементарных звеньев v и безразмерной константы K_n , определяемой гибкостью полимерной

цепи и которая может быть найдена эмпирическим путем (подробнее см. [4—6, 14, 20]). Исходя из рассчитанных таким образом \bar{i} легко найти число адсорбированных единиц поверхности петель как $N_n = n_n / \bar{i}$, где n_n — количество связанных с поверхностью звеньев в виде петель, вычисленная как разность между суммарной величиной адсорбции и адсорбцией в плотном, непосредственно прилегающем к поверхности слое (т. е. исходя из посадочной площадки звена и учета степени покрытия поверхности θ , см. выше). Найденные описанным образом параметры макромолекулярных цепей ПВС и ПЭО в поверхностном слое частиц иодида серебра приведены в качестве примера в таблице I.

Таблица I

Параметры адсорбционного слоя ПВС и ПЭО на поверхности частиц иодида серебра

Полимер	Γ_1 мг/м ²	\bar{i} при Γ (в мг/м ²)			$N_n \times 10^{-16}$ м ⁻²
		0,4	0,7	1,0	
ПВС-12 М.М. = $2,2 \cdot 10^4$	0,17	3,8	6,6	13	11,6
ПЭО с М.М. $2,3 \cdot 10^5$	0,15	21	50	78	6,6
ПЭО с М.М. $1,3 \cdot 10^6$	0,15	23	55	87	5,9
ПЭО с М.М. $2,6 \cdot 10^6$	0,15	32	76	120	4,3

Таким образом, комплексные адсорбционные, вискозиметрические и электроповерхностные измерения открывают путь к определению важнейших параметров адсорбционных полимерных слоев — числа и длины адсорбированных единиц поверхности частиц петель — необходимых для теоретического вычисления энергии отталкивания дисперсных частиц, покрытых полимерной оболочкой [5, 36, 37].

Литература

- [1] Lyklema, J.: Pure Appl. Chem.: **46**, 149, (1976).
- [2] Манк, В. В., А. А. Баран, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Укр. хим. журн., **40**, 28, (1974).
- [3] Манк, В. В., А. А. Баран, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Коллоидн. журн., **36**, 1096, (1974).
- [4] Баран, А. А., И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Коллоидн. журн., **38**, 16, (1976).
- [5] Баран, А. А., И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Коллоидн. журн., **38**, 425, (1976).
- [6] Fleer, G. J., L. K. Koopal, J. Lyklema: Koll. Z.: **250**, 689, (1972).
- [7] Платонов, Б. Э., А. А. Баран: Acta Phys. et Chem. Szeged, **27**, 149, (1981).
- [8] Еременко, Б. В., Б. Э., Платонов, А. А. Баран, А. В. Мамченко: Коллоидн. журн., **37**, 1083, (1975).
- [9] Липатов, Ю. С., Л. М. Сергеева: Адсорбция полимеров, изд. «Наукова думка», Киев, (1972).
- [10] Vincent, B.: Adv. Colloid Interf. Sci.: **4**, 196, (1974).
- [11] Sonntag, H., B. Unterberger, S. Zimontkowski: J. Colloid Polymer Sci.: **257**, (1979).
- [12] Баран, А. А.: Теорет. и экспер. химия, **15**, 535, (1979).
- [13] Garvey, M. J., Th. F. Tadros, B. Vincent: J. Colloid Interf. Sci.: **49**, 57, (1974).
- [14] Fleer, G. J.: Thesis, Agricultural University, Wageningen, (1971).

- [15] Garvey, M. J., Th. F. Tadros: J. Colloid Interf. Sci., **55**, 440, (1975).
- [16] Bulas, R.: Thesis, Polytechn. Institut, Brooklyn, (1963).
- [17] Hoeve, C. A. J.: J. Chem. Phys., **43**, 3007, (1965); **44**, 1505, (1966).
- [18] Hoeve, C. A. J.: J. Polymer Sci.: **30**, 361, (1963).
- [19] Hesselink, F. Th.: J. Phys. Chem.: **73**, 3488, (1969); **75**, 63, (1971).
- [20] Баран, А. А., И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева: Коллоидн. журн., **39**, 9, (1977).
- [21] Еременко, Б. В., Б. Э. Платонов, А. А. Баран, Э. З. Сергиенко: Коллоидн., журн., **38**, 680 (1976).
- [22] Еременко, Б. В., А. А. Баран, Б. Э. Платонов: Докл. АН СССР, **223**, 116, (1975).
- [23] Kavanagh, V. V., A. M. Posner, J. P. Quirk: Faraday Disc. Chem. Soc., **59**, 242, (1975).
- [24] Еременко, Б. В., Э. А. Сергиенко: Коллоидн. журн., **41**, 422, (1979).
- [25] Koopal, L. K., J. Lyklema: Faraday Disc. Chem. Soc.: **59**, 230, (1975).
- [26] Еременко, Б. В., И. А. Усков, Ж. В. Черненко: Сб. «Физикохимическая механика полимерных композиций», изд. «Наукова думка», Киев, **60**, (1974).
- [27] Еременко, Б. В., Б. Э. Платонов, Т. А. Полишук: Коллоидн. журн., **40**, 655, (1978).
- [28] Еременко, Б. В., Б. Э. Платонов, А. А. Баран, В. В. Лукачина: Докл. АН УССР, **5**, 429, (1975).
- [29] Hillson, P. J.: J. Photogr. Sci.: **11**, 273, (1963).
- [30] Баран, А. А., И. М. Соломенцева, Н. М. Семенихин: Коллоидн. журн., **41**, 835, (1979).
- [31] Кройт, Г. Р.: Наука о коллоидах, ИЛ, М., т. I, (1955).
- [32] Савкин, Г. А., И. М. Солменцева, А. А. Баран, О. Д. Куриленко: Икр. хим. журн., **39**, 1238, (1973).
- [33] Духин, С. С., Б. В. Дерягин: Электрофорез, изд. «Наука», М., (1977).
- [34] Духин, С. С.: Сб. «Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем», изд. «Наукова думка», Киев, **10**, 33, (1978).
- [35] Дудкина, Л. М., А. А. Баран: Теоретич. и экспер. химия, **15**, 162, (1979).
- [36] Баран, А. А., И. М. Соломенцева, И. И. Кочерга: Коллоидн. журн., **38**, 25, (1976).
- [37] Баран, А. А., И. М. Соломенцева: Коллоидн. журн., **39**, 234, (1977).

THE ADSORPTION OF NON-IONIC, WATER-SOLUBLE POLYMERS ON DISPERSE PARTICLES AND THE STRUCTURE OF THE ADSORPTION LAYER II. THE STRUCTURE OF THE ADSORBED LAYER AND METHODS OF ITS DETERMINATION

A. A. Baran and B. E. Platonov

The structures of adsorbed layers of macromolecules were examined with colloid chemical methods. The most important results are published on the electrokinetic investigation of adsorbed layers of non-ionic water-soluble macromolecules (polyethylene oxide, polyvinyl alcohol and methyl-cellulose) on the surface of dispersed particles.